mini **manuel**

Chimie Organique

Cours + Exos

4e édition

Pierre Krausz
Professeur honoraire à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges
Laboratoire PEIRENE

Rachida Benhaddou
Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges
Laboratoire PEIRENE

Robert Granet
Ingénieur de Recherche à la Faculté des Sciences et Techniques de Limoges
Laboratoire PEIRENE



11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-081168-7

Table des matières

1 Généralités sur la chimie organique 1

1.1 Définitions 1

1.2 Caractéristiques générales de la chimie organique 2

1.3 Isoler un produit et établir une structure 5

1.4 Nomenclature 7

1.5 Notion de degré d'insaturation 15

Points-clés 15

Exercices 15

Solutions 16

2 Stéréochimie 19

2.1 Notions fondamentales d'atomistique et de liaisons chimiques 19

2.2 Qu'est-ce que la stéréochimie ? 28

2.3 Conformation 28

2.4 Isomérie optique 33

2.5 Isomérie géométrique 43

2.6 Stéréochimie des cycles 44

Points-clés 48

Exercices 48

Solutions 49

3 Facteurs électroniques d'équilibre et de réactivité 51

3.1 Notion de polarisation des liaisons 51

3.2 Effets inductifs (ou inducteurs) 52

3.3 Effets mésomères ou résonance 53

3.4 Quelques applications 60

Points-clés 66

Exercices 66

Solutions 67

4 Méthodes spectroscopiques d'analyse des structures 69

4.1 Le spectre électromagnétique 69
4.2 La spectroscopie ultraviolet-visible 70
4.3 La spectroscopie infrarouge (IR) 74
4.4 Résonance magnétique nucléaire (RMN) 78
4.5 Spectrométrie de masse 89
Points-clés 93
Exercices 93
Solutions 94

5 Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels 95

5.1 Généralités sur le déroulement des réactions organiques 95
5.2 Quelques exemples d'intermédiaires 98
5.3 Les grands types de réactions organiques 101
Points-clés 102
Exercices 103
Solutions 104

6 Alcanes 105

6.1 Structure 105
6.2 Propriétés physiques et spectroscopiques 105
6.3 Propriétés chimiques 106
Points-clés 111
Exercices 111
Solutions 112

7 Dérivés halogénés et analogues 113

7.1 Structure et propriétés physiques des dérivés monohalogénés aliphatiques 113
7.2 Les réactions de substitution nucléophile (SN) 114
7.3 Les réactions d'élimination (E) 119
7.4 Réduction des dérivés halogénés par les métaux 123
7.5 Quelques réactions des dérivés dihalogénés 123
Points-clés 124
Exercices 124
Solutions 126

8 Alcènes et diènes **127**

8.1 Généralités **127**

8.2 Propriétés physiques et spectroscopiques **127**

8.3 Les réactions d'addition sur la double liaison **128**

8.4 Réactions d'oxydation **135**

8.5 Réactions de polymérisation **137**

8.6 Quelques réactions des diènes **139**

Points-clés 143

Exercices 143

Solutions 144

9 Alcynes **147**

9.1 Définition **147**

9.2 Propriétés physiques et spectroscopiques **147**

9.3 Propriétés chimiques communes à tous les alcynes **148**

9.4 Propriétés chimiques propres aux alcynes vrais **150**

9.5 Condensation et polymérisation **152**

9.6 État naturel et chimie industrielle **153**

Points-clés 153

Exercices 154

Solutions 155

10 Hydrocarbures benzéniques **157**

10.1 Définitions **157**

10.2 Quelques propriétés physiques et spectroscopiques **158**

10.3 Réactions d'addition **158**

10.4 Réactions d'oxydation **159**

10.5 Réactions de substitution électrophile (SE2) **159**

10.6 Réactions de substitution nucléophile aromatique **166**

10.7 Réactions des benzéniques substitués par une chaîne latérale carbonée **166**

Points-clés 168

Exercices 168

Solutions 169

11 Organométalliques 171
11.1 Généralités 171
11.2 Les organomagnésiens (réactifs de Grignard) 171
11.3 Les organolithiens 176
Points-clés 176
Exercices 177
Solutions 178

12 Alcools et dérivés 179
12.1 Structure 179
12.2 Les alcools 180
12.3 Quelques réactions des polyols 187
12.4 Les éthers oxydes 189
12.5 Les époxydes 190
12.6 Les phénols 191
Points-clés 196
Exercices 196
Solutions 198

13 Amines 199
13.1 Définition et structure 199
13.2 Propriétés physiques et spectroscopiques 201
13.3 Le caractère amphotère des amines 201
13.4 Réactions liées au caractère nucléophile de l'atome d'azote 203
Points-clés 207
Exercices 208
Solutions 209

14 Aldéhydes et cétones 211
14.1 Généralités 211
14.2 Réactions d'addition 214
14.3 Propriétés dues à la mobilité de l'hydrogène porté par le carbone en position α du groupement carbonyle 222

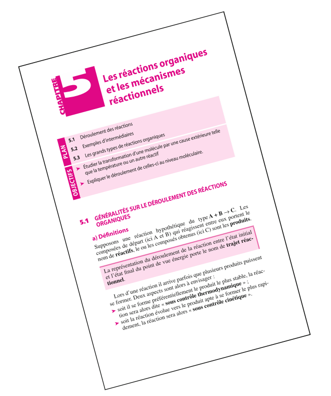
14.4 Réactions d'oxydation 227
Points-clés 228
Exercices 228
Solutions 230

15 Acides carboxyliques 233
15.1 Définitions — Propriétés physiques 233
15.2 Généralités sur les propriétés chimiques 235
15.3 Propriétés acides 235
15.4 Décarboxylation 235
15.5 Réactions des réactifs nucléophiles 236
15.6 Propriétés liées à la mobilité du proton porté par le carbone Cα 240
Points-clés 242
Exercices 242
Solutions 243

16 Dérivés des acides carboxyliques 245
16.1 Définitions 245
16.2 Dérivés d'acides du type R-COZ 246
16.3 Les nitriles 254
Points-clés 255
Exercices 256
Solutions 258
Index 259

Comment utiliser le Mini-Manuel

La page d'entrée de chapitre


CHAPITRE 5

Les réactions organiques et les mécanismes réactionnels

PLAN
5.1 Déroulement des réactions
5.2 Exemples d'intermédiaires
5.3 Les grands types de réactions organiques

OBJECTIFS
➤ Étudier la transformation d'une molécule par une cause extérieure telle que la température ou un autre réactif
➤ Expliquer le déroulement de celles-ci au niveau moléculaire.

5.1 GÉNÉRALITÉS SUR LE DÉROULEMENT DES RÉACTIONS ORGANIQUES

a) Définitions

Supposons une réaction hypothétique du type A + B → C. Les composés de départ (ici A et B) qui réagissent entre eux portent le nom de **réactifs**, le ou les composés obtenus (ici C) sont les **produits**.

La représentation du déroulement de la réaction entre l'état initial et l'état final du point de vue énergie porte le nom de **trajet réactionnel**.

Lors d'une réaction il arrive parfois que plusieurs produits puissent se former. Deux aspects sont alors à envisager :
➤ soit il se forme préférentiellement le produit le plus stable, la réaction sera alors dite « **sous contrôle thermodynamique** » ;
➤ soit la réaction évolue vers le produit apte à se former le plus rapidement, la réaction sera alors « **sous contrôle cinétique** ».

Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre

Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme

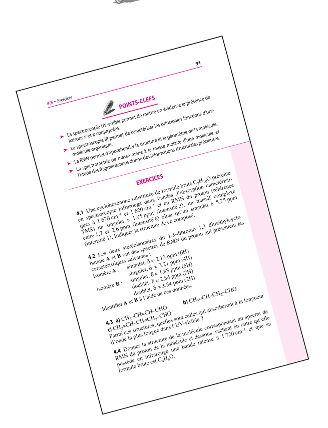
Les rubriques


Une erreur à éviter


Un peu de méthode


Un exemple pour comprendre


Les points clés à retenir


4.5 • Exercices

91

POINTS-CLEFS

➤ La spectroscopie UV-visible permet de mettre en évidence la présence de liaisons π et π conjuguées.
➤ La spectroscopie IR permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.
➤ La RMN permet d'appréhender la structure et la géométrie de la molécule.
➤ La spectrométrie de masse mène à la masse molaire d'une molécule, et l'étude des fragmentations donne des informations structurales précieuses.

EXERCICES

Les exercices, QCM ou QROC

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leur solutions, pour se tester tout au long de l'année.



Généralités sur la chimie organique

PLAN

1.1 Définitions

1.2 Caractéristiques générales

1.3 Isoler un produit et établir sa structure

1.4 Nomenclature

1.5 Notion de degré d'insaturation

OBJECTIFS

- Connaître les caractéristiques originales de la chimie organique.
- Nommer un composé à partir de sa structure.
- Déterminer le degré d'insaturation d'une molécule organique.

1.1 DÉFINITIONS

Au début du XIXe siècle de nombreuses espèces chimiques avaient été isolées dans les milieux biologiques. On pensait à cette époque que ces composés étaient spécifiques du monde vivant et ne pouvaient être obtenus qu'à partir de ces derniers en raison de ce que l'on appelait la « force vitale ». Cette partie de la chimie qui s'intéressait à ces composés portait alors le nom de **Chimie Organique**. Cette théorie de la force vitale a été réfutée en 1828 par Wöhler qui en faisant chauffer du cyanate d'ammonium a obtenu de l'urée. L'analyse élémentaire de tous ces composés naturels montre qu'ils contiennent tous l'élément carbone. Aujourd'hui, on définit la chimie organique comme la partie des sciences chimiques qui étudie les composés du carbone d'origine naturelle ou artificielle. Depuis la première synthèse de Wöhler plusieurs millions de molécules organiques ont été synthétisées ou isolées.

1.2 CARACTÉRISTIQUES GÉNÉRALES DE LA CHIMIE ORGANIQUE

a) Les éléments présents

Dans les éléments présents il y a bien évidement le carbone, mais à côté de celui-ci de nombreux autres atomes peuvent intervenir dans une molécule organique : l'hydrogène presque toujours présent, l'azote, l'oxygène, le phosphore, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), les métaux (Mg, Cu, Li…) et plus généralement tous les autres éléments du tableau périodique à l'exception des gaz rares.

Une molécule organique s'écrira donc sous la forme $C_xH_yN_zO_t$…, (x, y, z, t nombres entiers). Une telle description porte le nom de **formule brute**. Ajoutons qu'en chimie organique, les atomes autres que le carbone et l'hydrogène portent le nom d'**hétéroatomes**.

b) L'aspect structural

Rappelons que le carbone est **tétravalent** ce qui implique un grand nombre de combinaisons. En outre ces liaisons ont généralement un caractère purement covalent et non ionique contrairement aux composés inorganiques.

Sur le plan des enchaînements, le carbone peut se lier avec la plupart des atomes de la classification périodique. Il existe en particulier la possibilité de liaisons carbone-carbone par l'intermédiaire de liaisons simples, doubles ou triples qui peuvent mener à de longues chaînes comme le montrent les quelques exemples ci-dessous.

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_3$ (**butane**)

$H_2C=CH_2$ (**éthène**)

$HC\equiv CH$ (**éthyne**)

La géométrie de la molécule peut également varier suivant que l'atome de carbone est engagé dans une simple, double ou triple liaison (*fig. 1.1*)[1].

1. Ces notions seront revues et justifiées au chapitre 2.

structure tétraédrique

a)

structure plane

b)

structure linéaire

c)

Figure 1.1 Les différentes géométries de l'atome de carbone. (a) simple liaison, (b) double liaison, (c) triple liaison.

Il y a donc une grande variété de géométries possibles. Nous verrons dans la suite de ce cours que la structure spatiale d'une molécule a une très grande influence sur sa réactivité. On ne pourra pas se contenter de représenter les formules chimiques uniquement par leurs formules brutes ; on utilisera la plupart du temps des formules dites **développées** qui donneront une idée plus précise de l'enchaînement des atomes de carbone et de la géométrie de la molécule.

c) Possibilité d'isomérie

Cela entraîne une notion tout à fait fondamentale pour l'organicien, c'est le concept d'isomérie.

On dira que deux composés sont isomères s'ils ont les mêmes formules brutes et des formules développées différentes.



Pour nous fixer les idées prenons le cas de la molécule de formule brute C_4H_8. On pourra aisément vérifier que les deux structures suivantes correspondent bien à cette formule brute :

La première molécule possède une double liaison tandis que la seconde structure représentée est cyclique et ne possède pas de double liaison.

Pour simplifier l'écriture on se sert souvent de formules **semi-développées** (*fig. 1.2a*) ou de formules dites **topologiques** ou **symboliques** (*fig. 1.2b*). Dans ce dernier cas chaque angle représente un atome de carbone et si aucun substituant n'est représenté on sous-entend qu'il y a le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour tenir compte de la tétravalence du carbone.

$CH_3-CH_2-CH=CH_2$

H_2C-CH_2
H_2C-CH_2

a

b

Figure 1.2 **(a)** Formule semi-développée du but-1-ène et du cyclobutane. **(b)** Formule topologique du but-1-ène et du cyclobutane.

d) Quelques caractéristiques physiques particulières aux composés organiques

L'analyse comparative de quelques propriétés physiques montre des caractéristiques bien particulières propres aux composés organiques.

La solubilité

Contrairement aux composés minéraux qui, lorsqu'ils sont solubles dans un solvant, le sont plutôt dans l'eau ; les composés organiques sont souvent **solubles dans des solvants peu ou non polaires** tels que l'hexane ($CH_3(CH_2)_4CH_3$), l'éther ($C_2H_5OC_2H_5$), le dichlorométhane (CH_2Cl_2) ou l'éthanoate d'éthyle ($CH_3CO_2C_2H_5$). Il existe cependant des composés organiques solubles dans l'eau. Le plus connu de ces composés est le sucre.

Le moment dipolaire

Si on considère deux point A et B de l'espace portant respectivement une charge + δ et – δ, on définit le **moment dipolaire** comme le produit de la valeur absolue de la charge par le vecteur $\overrightarrow{AB}$: $\overrightarrow{\mu} = \delta\,\overrightarrow{AB}$. Cette grandeur qui rend compte de la séparation des charges se mesure usuellement en Debye ($1D = 1/3.10^{-19}$ Coulomb.Å).



En général, une molécule organique est moins polaire qu'une structure inorganique. La mesure de cette grandeur montre un moment dipolaire de 9,00 D pour le chlorure sodium (NaCl) et de seulement 1,87 D pour le chlorométhane (CH_3Cl). Ce fait résulte du caractère essentiellement covalent des molécules organiques, contrairement aux molécules inorganiques qui ont généralement un caractère ionique beaucoup plus marqué.

Températures de fusion et d'ébullition – Densité

Contrairement à certains composés inorganiques qui présentent des températures de fusion et d'ébullition extrêmement élevées, celles des composés organiques ne dépassent en général pas 300 ou 400 °C. Au-delà de ces températures les composés organiques ne sont pas stables. Beaucoup de composés se présentent sous forme liquide et leur densité est souvent voisine de l'unité.

e) Les caractéristiques chimiques générales

Combustion et pyrolyse

En présence d'un excès d'oxygène presque toutes les molécules organiques subissent une oxydation appelée **combustion** à une température plus ou moins élevée (en général au-dessus de 400 °C) pour donner de l'anhydride carbonique et de l'eau :

$$\mathbf{M} + \mathbf{O_2} \longrightarrow \mathbf{CO_2} + \mathbf{H_2O} + \textbf{autres produits}$$

Avec un défaut d'oxygène, le chauffage d'une molécule organique mène à une combustion incomplète avec formation d'oxyde de carbone CO. Enfin en l'absence d'oxygène on obtient par chauffage du carbone ; c'est la **pyrolyse** :

$$\mathbf{M} \xrightarrow{\Delta} \mathbf{C} + \textbf{autres produits}^{1}$$

Réactivité

Les réactions organiques sont généralement caractérisées par des cinétiques globales **lentes**, parfois équilibrées et rarement **univoques**.

1.3 ISOLER UN PRODUIT ET ÉTABLIR UNE STRUCTURE

Le problème qui se pose toujours au chimiste organicien à l'issue d'une synthèse est la séparation des produits et leur détermination structurale.

a) L'analyse immédiate

L'organicien est tout d'abord amené à effectuer des opérations de séparation et de purification — c'est l'**analyse immédiate**. Selon les conditions opératoires et le type de produits obtenus on utilise différentes méthodes de séparation.

La distillation fractionnée

C'est la séparation de liquides miscibles. Cette méthode est basée sur la différence des températures d'ébullition des composés à séparer.

La cristallisation fractionnée

C'est la séparation de deux ou plusieurs solides dont un seul cristallise dans un solvant donné.

1. L'abréviation Δ au-dessus de la flèche signifie qu'on chauffe le milieu.

L'extraction par un mélange de solvants non miscibles

Soient deux composés C_1 et C_2 à séparer. Si C_1 est soluble dans un solvant et C_2 dans un autre solvant non miscible au précédent, les deux solutions pourront être séparées par décantation et C_1 et C_2 récupérés par simple évaporation des solvants.

La chromatographie

Les composés à séparer sont adsorbés plus ou moins fortement par une substance poreuse telle que l'alumine, la silice ou la cellulose. Les différentes molécules constituant le mélange initial seront, selon leur structure, plus ou moins rapidement entraînées sur ces supports par un gaz (chromatographie en phase gazeuse) ou par un liquide (chromatographie sur plaque, chromatographie sur colonne, HPLC[1]).

b) L'analyse élémentaire ou microanalyse

Le but de la microanalyse est d'obtenir la formule brute du composé.



Supposons une molécule de formule brute $C_xH_yN_zO_t$. Le volume d'anhydride carbonique et la masse d'eau obtenue lors de la combustion permettent d'accéder aux pourcentages en masse en carbone et en hydrogène. Le pourcentage en azote quant à lui est mesuré par chauffage du produit à analyser sur oxyde de cuivre (méthode de Dumas). L'oxygène sera souvent dosé par différence. Nous savons que les masses atomiques du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène sont respectivement 12, 1, 14 et 16, l'expression de la masse molaire du composé à analyser sera donc :

$$M = 12x + y + 14z + 16t$$

Les masses des différents éléments étant bien évidemment proportionnelles aux pourcentages on a donc les proportionnalités :

$$\frac{12x}{\%C} = \frac{y}{\%H} = \frac{14z}{\%N} = \frac{16t}{\%O} = \frac{12x + y + 14z + 16t}{\%C + \%H + \%N + \%O} = \frac{M}{100}$$

D'où : $x = \dfrac{M}{12}\dfrac{\%C}{100}$, etc.

Dans cette expression %C, %H, %N, %O désignent respectivement les pourcentages massiques en carbone, hydrogène, azote et oxygène. Notons que les indices *x*, *y*, *z*, et *t* désignant des nombres d'atomes, doivent nécessairement avoir des valeurs proches d'un nombre entier.

Restent à déterminer les masses molaires. Tout d'abord des méthodes assez anciennes :

- **La cryoscopie**. Un composé de masse *M* (en g) à une concentration *C* (en g·l^{-1}) dans un solvant donné diminue la température de fusion de ce dernier d'une valeur $\mathbf{\Delta\theta = K \cdot C/M}$ (loi de

1. HPLC: abréviation de High Performance Liquid Chromatography.

Raoult) où K est la constante cryoscopique qui dépend uniquement de la nature du solvant.

➤ **L'ébullioscopie**. De la même manière que précédemment, un composé de masse *M* dans un solvant donné augmente la température d'ébullition de ce dernier d'une valeur **Δθ' = K'·*C*/*M*** (seconde loi de Raoult) où K' est la constante d'ébullioscopie qui dépend uniquement de la nature du solvant.

➤ **La méthode de Meyer**. Cette méthode consiste simplement à mesurer quand il s'agit d'un gaz ou d'une substance vaporisable la densité (*d*) de la vapeur ou du gaz et de déterminer la Masse molaire par la relation d'Avogadro **M = 29*d***.

➤ **La spectrométrie de masse**. Cette méthode sera étudiée au *chapitre 4*.

c) Détermination de la structure géométrique d'une molécule

Cette question sera détaillée au *chapitre 4*.

1.4 NOMENCLATURE

En raison du grand nombre de structures présentes en chimie organique, une description et une nomination univoque de la molécule sont indispensables.

a) Définition

> Une molécule organique peut être définie comme une chaîne carbonée sur laquelle se greffent un certain nombre de fonctions.

Il convient de définir les deux notions qui apparaissent dans cette définition. La **chaîne carbonée** est l'ensemble des atomes de carbone liés entre eux dans la molécule, alors que la **fonction** est un atome ou un groupement d'atomes qui confère à la molécule une propriété importante comme le montre l'exemple ci-dessous :

CH_3-CH_2-CH_2-OH

chaîne carbonée fonction

Rappelons (*§ 1.2*) qu'une molécule organique peut se représenter par une formule brute, développée, semi-développée ou topologique.

b) Les différents types de chaînes

Une chaîne peut être **linéaire** (*fig. 1.3a*), **ramifiée** si elle présente un ou plusieurs substituants (*fig. 1.3b*) ou encore **cyclique** si elle

présente un ou plusieurs cycles (*fig. 1.3c*). En outre une chaîne carbonée peut présenter bien évidemment une ou plusieurs liaisons multiples (*fig. 1.3d*) Un composé ne présentant ni cycles, ni liaisons multiples sur sa chaîne carbonée sera dit **aliphatique**.

$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (a), $CH_3CH(CH_3)CH_2OH$ (b), [cycle à 5 chaînons avec O] (c), $CH_3CH{=}CH{-}CHO$ (d)

Figure 1. 3 Différents types de chaînes carbonées.

c) Les différentes fonctions

Il est important de pouvoir décrire les différentes fonctions car ce sont souvent elles qui déterminent les propriétés physiques et chimiques d'une molécule.

Les hydrocarbures

Ce sont des composés qui ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène. Ils ont par conséquent une formule brute du type C_xH_y. Dans ces composés on distingue trois familles principales :

- Les **alcanes** qui sont des hydrocarbures ne contenant que des liaisons simples. S'ils sont non cycliques leur formule brute est du type $\mathbf{C_nH_{2n+2}}$ où n est un nombre entier. Si un alcane présente un cycle on a alors un **cyclane**. Nous donnons ci-dessous quelques exemples.

CH_4 $H_3C{-}CH_2{-}CH_3$, $H{-}C(CH_3)_2{-}C(CH_3)_2{-}H$, [cyclohexane]

- Les **alcènes** (appelés encore hydrocarbures éthyléniques) sont des composés qui présentent une double liaison, si on a plusieurs doubles liaisons, on aura affaire à un polyène (un diène avec deux doubles liaisons, un triène avec trois doubles liaisons, etc.) comme le montrent les exemples ci-dessous.

$H_3C{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$ $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH$, [cyclohexène]

- Les **alcynes** (appelés également hydrocarbures acétyléniques) sont des composés qui présentent une triple liaison. Si on est en présence de plusieurs triples liaisons on a alors un poly-yne comme cela est présenté ci-dessous.

$H_3C{-}C{\equiv}CH$, $H_3C{-}C{\equiv}C{-}CH_3$, $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH$

➤ Les **hydrocarbures aromatiques** sont des composés cycliques où alternent des simples et des doubles liaisons carbone-carbone.

CH_3

Les autres fonctions

Ce sont celles qui contiennent des hétéroatomes, c'est-à-dire des atomes autres que le carbone et l'hydrogène. Ces fonctions sont classées selon la valence de la fonction, c'est-à-dire le nombre d'atome d'hydrogène qu'il faut théoriquement substituer aux atomes fonctionnels en tenant compte de toutes les valences pour obtenir l'alcane correspondant.



Par exemple $CH_3–CH(OH)–CH_3$ donne en remplaçant le OH par H, $CH_3–CH_2–CH_3$. On a eu besoin d'un hydrogène, la fonction est monovalente. De la même manière si on a l'acide éthanoïque $CH_3–COOH$ il faut trois atomes d'hydrogène pour remplacer formellement les oxygènes — on dira que l'on a une fonction trivalente.

Les principales fonctions à connaître en premier cycle sont représentées sur le *tableau 1.1*.

TABLEAU 1.1 PRINCIPALES FONCTIONS COMPRENANT UN SEUL TYPE D'HÉTÉROATOME.

hétéroatome / type de fonctions	Halogène[1] (noté X)	N	O
monovalente	>C–X halogénure	>C–N< amine	>C–OH >C–O–C< alcool[2] éther oxyde
divalente	>C(X)X dihalogénure	>C=N– imine	RO–C=O >C=O aldéhyde cétone
trivalente	–C(X)(X)X trihalogénure	–C≡N nitrile	RO–C=O R=H(acide carboxylique) alkyl (ester) –OCOR(anhydride d'acide)

(1) rappelons que les halogènes sont constitués des éléments F, Cl, Br et I.
(2) si la chaîne carbonée liée au groupe fonctionnel est aromatique l'alcool porte alors le nom de phénol.

Par ailleurs, certaines fonctions peuvent contenir deux ou plusieurs types d'hétéroatomes

C-MgX	C=O / N	C=O / X
organomagnésien	**amide**	**halogénure d'acide**
(fonction monovalente)	**(fonction trivalente)**	**(fonction trivalente)**



Le symbole **R** est souvent utilisé pour représenter la chaîne carbonée d'un composé sans en préciser la nature et de la même manière on utilise la lettre **X** pour représenter un halogène.

Ajoutons qu'une molécule organique peut bien évidemment porter plusieurs fonctions identiques ou différentes.

d) La nomenclature

Devant le nombre très important de structures organiques il est nécessaire de donner des règles précises de nomenclature.

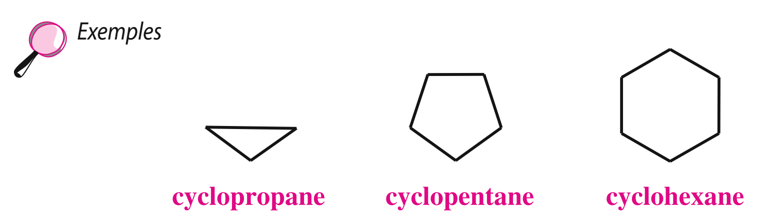
Nomenclature des alcanes

Les premiers termes des **alcanes linéaires** portent les noms suivants :

CH_4 méthane
CH_3CH_3 éthane
$CH_3CH_2CH_3$ propane
$CH_3(CH_2)_2CH_3$ butane
$CH_3(CH_2)_3CH_3$ pentane
$CH_3(CH_2)_4CH_3$ hexane
$CH_3(CH_2)_5CH_3$ heptane….

Les alcanes cycliques ou **cyclanes** porteront le même nom que l'alcane linéaire correspondant au même nombre d'atomes de carbone précédé du préfixe *cyclo*.

Exemples



cyclopropane **cyclopentane** **cyclohexane**

Un **alcane ramifié** peut être regardé comme un alcane linéaire substitué par des substituant hydrocarbonés sans liaison multiple. De tels groupements sont appelés substituants **alkyles**.



Exemple :

$$\begin{array}{l} HC_3\,CHCH_2CH_2CH_3 \\ \quad\;\;\, | \\ \quad\; CH_3 \end{array}$$

On a en fait un pentane sur lequel se greffe un groupement CH_3.

Le nom du groupement alkyle est celui de l'alcane correspondant dans lequel la terminaison « ane » est remplacée par la terminaison « yle ».



Exemples

$CH_3—$ **méthyle** , $CH_3—CH_2—$ **éthyle** ,



cyclohexyle



Interviennent ensuite un certain nombre de règles de nomenclature :

1- On numérote tout d'abord les atomes de la chaîne **la plus longue** (chaîne principale) en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant et on prend pour base le nom de l'alcane correspondant.

2- En priorité, on numérote la chaîne choisie de manière à ce que le premier substituant soit affecté de l'indice le plus bas possible. L'indice correspond au numéro du carbone de la chaîne principale.

3- Ces substituants alkyles sont toujours en **préfixe** et privés de la lettre "e" et s'il y en a plusieurs ils sont classés par ordre alphabétique ;

4- S'il y a trois substituants ou plus on numérote la chaîne de manière à avoir l'ensemble le plus bas, c'est-à-dire celui qui comporte **l'indice le plus bas** à l'occasion de la première différence qui apparaît quand on compare les deux ensembles terme à terme à partir du début.

5- À longueurs de chaînes égales on prendra en compte celle qui possède le plus grand nombre de substituants.

6- Les indices sont séparés du nom par un tiret et plusieurs indices à la suite sont séparés par une virgule. On ne fera pas figurer les indices s'il n'y a pas d'ambiguïté



Exemples

$H_3\overset{6}{C}-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}H_3$

3-méthylhexane

$H_3C-CH(CH_3)-CH_3$

méthylpropane

$(C_5H_9)-\underset{1}{C}H_2-\underset{2}{C}H_3$

éthylcyclopentane

$H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H(CH_3)-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_3$

2,3,5-triméthylheptane

$H_3\overset{6}{C}-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H(C_2H_5)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$

3-éthyl-2-méthylhexane

$H_3\overset{1}{C}-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_2-\overset{4}{C}H(\overset{1}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3)-\overset{5}{C}H_2-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H_2-\overset{8}{C}H_3$

2-méthyl-4(1-méthylpropyl)octane

$H_3C-\overset{7}{C}H(\overset{8}{C}H(CH_3)-\overset{9}{C}H_2-\overset{10}{C}H_3)-\overset{6}{C}H_2-\overset{5}{C}H_2-\overset{4}{C}H_2-\overset{3}{C}H_2-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{1}{C}H_3$

2,7,8-triméthyldécane
(et non 3,4,9 car 2<3)

Nomenclature des autres fonctions

Le principe est de considérer que toute molécule organique peut être vue comme un alcane sur lequel peuvent se greffer des **groupements fonctionnels**. Ces groupements fonctionnels apparaissent suivant le cas en préfixe ou en suffixe et correspondent à des fonctions.

➤ ***Groupes fonctionnels désignés par un préfixe ou par un suffixe (par ordre de priorité)***

structure	nom en tant que préfixe	nom en tant que suffixe
$-C(=O)OH$	carboxy	acide….oïque
$-C(=O)OR$	R-oxycarbonyle	oate de R
$-C\equiv N$	cyano	nitrile
$-C(=O)H$	formyl	al
$-C(=O)-$	oxo	one
$>C=C<$	ényl	ène
$-C\equiv C-$	ynyl	yne
$-N<$	amino	amine

➤ *Groupes fonctionnels toujours désignés par un préfixe*

Structure	−R	(phényle)	−F	−Cl	−Br	−I	$-NO_2$	−OR
nom	alkyle	phényle	fluoro	chloro	bromo	iodo	nitro	R-oxy

Comment construire un nom ?

Dans le cas de fonctions comprenant des hétéroatomes, les règles de nomenclature décrites pour les hydrocarbures seront complétées avec les conventions suivantes :



1- On détermine le **groupe principal** ou les groupes principaux, c'est-à-dire par ordre de priorité :
* le groupe le **plus oxydé** qui sera alors suffixe ;
* le ou les groupes apparaissant obligatoirement comme **suffixe** ;

2- La **chaîne principale** sera déterminée de manière à :
* comprendre le groupe principal ;
* avoir le maximum de liaisons multiples ;
*avoir une chaîne la plus longue possible.

3- On numérote les atomes de carbone de la chaîne principale de manière à affecter les **indices les plus bas possibles** au groupe principal.

4- Le nom de base sera celui de l'**alcane** correspondant.

5- Les autres substituants seront nommés par des préfixes, en ordre alphabétique et affectés des indices précisant leur position sur la chaîne carbonée.

6- Les indices se placent **avant** le nom du groupe fonctionnel.



Exemples

$ClCH_2-CH_2-COOH$
acide 3-chloropropanoïque

CH_3-COOH
acide éthanoïque

$C_2H_5-O-C_2H_5$
éthoxyéthane

$H_2C=CH-CH_2-CH(CH_3)-CHO$
2-méthylpent-4-énal

$H_3C-C(=O)-OC_2H_5$
éthanoate d'éthyle

$H_3C-C(=O)-CH(CH_3)-COOH$
acide 2-méthyl-3-oxobutanoïque

(cyclohexène : $CH_2-CH_2-CH_3$, CH_3, H_3C)
1-propyl-2,4-diméthylcyclohexène